

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

⑪ 1.571.927



## BREVET D'INVENTION

②1) N° du procès verbal de dépôt ..... 158.244 - Paris.  
②2) Date de dépôt ..... 8 juillet 1968, à 14 h 6 mn.  
Date de l'arrêté de délivrance ..... 12 mai 1969.  
④6) Date de publication de l'abrégé descriptif au  
*Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle.* 20 juin 1969 (n° 25).  
⑤1) Classification internationale ..... C 10 g.

⑤4) Procédé de réformation d'hydrocarbures.

⑦2) Invention :

⑦1) Déposant : Société dite : TOYO ENGINEERING CORPORATION, résidant au Japon.

Mandataire : Cabinet Lavoix.

⑩) Priorité conventionnelle :

⑩2) ⑩3) ⑩1) *Brevet déposé au Japon le 10 juillet 1967, n° 44.268/1967 au nom de la demanderesse.*

1571927

La présente invention est relative à un procédé de réformation d'hydrocarbures à la vapeur d'eau afin d'obtenir des gaz essentiellement composés d'hydrogène.

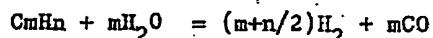
Pour préparer des gaz tels ceux utilisés pour la synthèse de l'ammoniac, qui sont surtout constitués par de l'hydrogène, on a beaucoup utilisé la réformation d'hydrocarbures légers par la vapeur d'eau.

Dans le procédé classique de réformation par la vapeur d'eau, on utilise des substances de départ très diverses, allant par exemple du méthane contenant un atome de carbone à l'éthane, au propane et même aux naphtes lourds.

Ces hydrocarbures sont utilisés soit isolément, soit en mélanges de deux, ou plus, en des rapports donnés, ou peuvent être utilisés en mélange avec de l'hydrogène, de l'azote, du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone, etc.. en des rapports donnés.

Les matières premières sont utilisées sous forme gazeuse ou liquide, sous une pression appropriée, et avec chauffage préalable jusqu'à une température appropriée, si nécessaire après désulfuration.

On mélange avec de la vapeur d'eau une matière première, ou un mélange obtenu de cette manière, qu'on fait ensuite passer dans un réacteur tubulaire rempli d'un catalyseur constitué essentiellement par du nickel, ce qui fait que l'hydrocarbure ou les hydrocarbures utilisés comme matière première sont réformés par la réaction représentée par l'équation suivante:



Cette réaction est endothermique et une grande quantité de chaleur est nécessaire pour effectuer la réaction. Pour remplir cette condition, un combustible est brûlé dans des brûleurs montés sur la partie inférieure, la partie inférieure ou la paroi latérale du four de chauffage, chauffant ainsi le réacteur tubulaire rempli de catalyseur et fournissant à celui-ci suffisamment de calories pour effectuer la réaction ci-dessus. Les sous-produits de la réaction restent sous forme de méthane dans le gaz produit, même si la substance de départ est un hydrocarbure très lourd.

Comme on le sait bien dans la technique, la température de la réaction doit être maintenue aussi élevée que possible pour cette réaction endothermique. Toutefois, comme le réacteur tubulaire, dans le four de chauffage, est chauffé sous pression, la limite de la résistance mécanique du tube et la limite de température permissible qui est régie par la pression de la réaction présentent des problèmes d'importance tout-à-fait significative.

Il est très désirable d'utiliser le réacteur tubulaire aux deux valeurs limites en relation l'une avec l'autre.

Un réacteur qui comprend plusieurs de ces réacteurs tubulaires disposés dans un four de chauffage est appelé four de réformation primaire, par opposition au réacteur qu'on va décrire maintenant. Le produit de réaction sortant du four de réformation primaire est envoyé vers un récipient sous pression appelé four de réformation secondaire qui est rempli avec un catalyseur composé principalement de nickel, comme celui utilisé dans le four de réformation primaire. Dans le four de réformation secondaire, on effectue une autre réaction de réformation après addition d'une quantité d'air appropriée à la charge.

10 Pour la synthèse de gaz ammoniac, la quantité d'air à ajouter est telle qu'elle doit contenir une quantité stœchiométriquement suffisante d'azote pour permettre la synthèse de l'ammoniac. La combustion de la charge, avec l'oxygène contenu dans l'air ainsi ajouté, élève la température du courant traité, dans le four de réformation secondaire. De ce fait, le méthane présent dans le courant traité sortant du four de réformation primaire est efficacement transformé en hydrogène et en oxyde de carbone, dans des conditions d'équilibre perfectionnées, à la température élevée.

15 Tandis que le courant traité sortant du four de réformation primaire est habituellement à une température d'environ 300°C et contient de 7 à 10% de méthane (gaz sec), le courant traité sortant du four de réformation secondaire est à environ 1000°C et la teneur en méthane est abaissée à environ 0,2%, bien que cette teneur varie quelque peu selon la pression utilisée pour la réaction.

20 Le courant traité ayant quitté le four de réformation secondaire est soumis à une série de traitements de purification, c'est-à-dire pour transformer l'oxyde de carbone qu'il contient en hydrogène, par une réaction de conversion, pour éliminer le gaz carbonique qu'il contient, et, enfin, pour méthaniser ou éliminer l'oxyde de carbone à l'aide d'une solution de composé cuivreux. C'est ainsi que les traitements permettent au courant traité de ne contenir que de l'hydrogène, de l'azote et des constituants non nuisibles pour le catalyseur utilisé pour la synthèse de l'ammoniac, c'est-à-dire du méthane et de l'argon. Le courant purifié est ensuite chargé, après compression, vers le stade suivant de synthèse de l'ammoniac. Dans ce cas, des gaz tels que le méthane et l'argon, qui sont inertes vis-à-vis de la réaction de synthèse de l'ammoniac, s'accumulent dans le système de synthèse de l'ammoniac. Pour empêcher cette accumulation, une partie du courant traité est évacuée du système de synthèse de l'ammoniac. En même temps, toutefois, de l'hydrogène et de l'azote précisés sont également partiellement évacués lorsqu'ils sont entraînés par le courant ainsi évacué. C'est là le seul inconvénient du stade final de purification des gaz de synthèse de l'ammoniac par méthanisation ou

élimination de l'oxyde de carbone à l'aide d'une solution de composé cuivreux. Ainsi, un accroissement de la teneur en méthane du courant sortant du four de réformation secondaire accroît inévitablement la quantité du courant traité qu'on évacue du système de synthèse de l'ammoniac. Pour cette raison, il est important que la teneur en méthane du courant traité sortant du four de réformation secondaire soit maintenue à une valeur aussi basse que possible.

Comme on le sait bien, un accroissement de la pression de réformation peut considérablement améliorer l'intérêt économique global des stades de préparation. La raison en est que l'avantage apporté par les besoins réduits en énergie, pour comprimer le gaz purifié, destiné à la synthèse de l'ammoniac, à la pression opératoire pour la synthèse de l'ammoniac fait plus que compenser l'inconvénient des besoins accrus en énergie rendus nécessaires, par l'élévation de la pression de réformation, pour comprimer la matière de départ ainsi que l'air, etc.. qui sont introduits dans le four de réformation secondaire. En conséquence, on peut améliorer dans l'ensemble le caractère économique des stades de production en utilisant une pression de réformation plus élevée.

Toutefois, il y a une restriction importante à apporter à un accroissement délibéré de la pression de réformation selon le principe énoncé ci-dessus. En raison de la résistance mécanique du réacteur tubulaire qui est un facteur déterminant essentiel dans ce cas, il faut abaisser la température des parois du réacteur tubulaire pour éléver la pression de réformation. Si on élève la pression de réformation et abaisse la température de réaction de cette manière dans le four de réformation primaire, la température de réaction, dans le four de réformation secondaire diminuera naturellement et, comme la réaction de réformation est endothermique, la quantité de méthane résiduel dans le courant traité sortant de ce dernier four augmente. Cela peut avoir un effet nuisible décisif sur les caractéristiques économiques d'ensemble du procédé de préparation, comme on l'a déjà fait remarquer.

Pour tenter de résoudre ce problème technique épique, on a proposé de pré-chauffer l'air introduit dans le four de réformation secondaire. Le pré-chauffage de l'air a permis de maintenir le courant traité, sortant du four de réformation secondaire, à une température sensiblement inchangée d'environ 100°C et d'abaisser légèrement la température du courant traité sortant du four de réformation primaire avec, pour conséquence, une élévation de la pression de réformation. En d'autres termes, le procédé élaboré comme décrit ci-dessus a permis de réaliser une inhibition de l'élévation de la concentration en méthane résiduel, un accroissement de la pression de réformation et, ainsi, une meilleure économie du point de vue du procédé tout entier.

Cependant, l'élévation de la pression de réformation par le procédé reposant sur ce qui vient d'être dit est limitée à environ 30 à 40 atmosphères. Les tentatives faites pour accroître encore la pression de réformation sont à nouveau sujettes aux limitations techniques 5 décrites ci-dessus, car la quantité de chaleur fournie au courant traité par l'air pré-chauffé est limitée par le faible pouvoir calorifique de l'air lui-même.

Entre le procédé de réformation par la vapeur d'eau et le procédé de gazéification sous pression avec oxydation partielle, il y a encore 10 une grande lacune technique, en ce que la pression de la réaction, dans le dernier procédé, a été augmentée jusqu'à environ 60 à 100 atmosphères ou plus. C'est ainsi que, pour réaliser une meilleure économie d'ensemble sur les stades de préparation, le besoin s'est fait sentir, dans la technique de la réformation par la vapeur d'eau, d'une technique 15 plus avancée.

La demanderesse a découvert de façon inattendue, après analyse soigneuse du procédé classique de réformation par la vapeur d'eau, que le problème technique ci-dessus peut être résolu à l'aide de moyens extrêmement simplifiés, et le procédé est ainsi amélioré avec 20 succès.

La présente invention a pour objet un procédé de réformation d'hydrocarbures à la vapeur d'eau sous une pression élevée, selon lequel on effectue une réaction de réformation primaire par réaction catalytique d'un mélange d'hydrocarbure(s) et de vapeur d'eau à l'aide 25 d'un chauffage extérieur, on effectue une réaction de réformation secondaire en ajoutant de l'air au courant traité provenant de la zone de réaction de réformation primaire, et on fait réagir catalytiquement le courant traité à l'aide de la chaleur produite dans le système par la combustion avec l'oxygène de l'air, ledit procédé étant 30 caractérisé en ce que on préchauffe le courant traité dans la zone de réaction de réformation primaire par échange thermique avec le courant traité dans la zone de réaction de réformation secondaire et on l'introduit dans la zone de réaction de réformation secondaire 35 dans laquelle la réaction de réformation par la vapeur d'eau est effectuée.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaissent au cours de la description qui va suivre. Au dessin annexé, donné uniquement à titre d'exemple,

La Fig. 1 est un schéma d'un dispositif pour la mise en oeuvre 40 du procédé de réformation par la vapeur d'eau selon l'invention, et

La Fig. 2 est une vue en coupe verticale représentant un échangeur thermique utilisable dans le procédé selon l'invention.

En se référant à la Fig. 1 un mélange d'hydrocarbure, utilisé comme matière première, et de vapeur d'eau provenant d'un conduit 1, est introduit dans des réacteurs tubulaires 2 garnis de couches de catalyseur 3.

Les réacteurs tubulaires 2 sont chauffés par la combustion de combustible introduit par un conduit 4 dans un four de chauffage 5,

grâce à quoi une réaction de réformation primaire se poursuit au sein des couches de catalyseur 3.

Un courant traité provenant du four de réformation primaire ayant traversé les couches de catalyseur 3 est introduit, par un conduit 6, 5 dans un échangeur thermique 7 dans lequel il est chauffé, et il est chargé à la partie supérieure d'un four de réformation secondaire 8.

Dans le procédé classique, on ne fait pas passer le courant traité dans cet échangeur de chaleur 7, mais on le charge directement à la partie supérieure du four de réformation secondaire 8.

10 De l'air comprimé, fourni par un conduit 9, est pré-chauffé par un appareil de pré-chauffage 10 prévu dans la cheminée d'évacuation du four de chauffage 5, jusqu'à une température d'environ 500°C, ou, dans certains cas, \_\_\_\_\_, d'environ 800°C, et est chargé par un conduit 11 dans la partie supérieure du four de réformation 15 secondaire 8.

Le courant traité provenant du four de réformation primaire, chauffé par l'échangeur de chaleur 7, et l'air chargé par le conduit 11 sont mélangés dans la partie supérieure du four de réformation secondaire 8, et le mélange est envoyé dans une couche de catalyseur 12.

20 Dans celle-ci se produit une réaction de réformation secondaire grâce à la chaleur dégagée par la combustion avec l'oxygène de l'air fourni par le conduit 11.

Une fois la réaction de réformation secondaire terminée, le courant traité est envoyé, par un conduit 13, tout en réchauffant l'échangeur de chaleur 7 pendant son trajet, vers un stade ultérieur de synthèse de l'ammoniac (non représenté).

La présence de l'échangeur de chaleur 7 permet d'abaisser dans le conduit 6 la température du courant traité provenant du four de réformation primaire, tout en conservant une température de réaction 30 élevée dans la couche de catalyseur 12. Comme la chute de température du courant traité provenant du four primaire est rendue possible de cette manière, la chaleur que doivent supporter les réacteurs tubulaires peut être diminuée et leur résistance à la pression peut être améliorée en conséquence. Cela, à son tour, permet d'accroître la pression pour la 35 réformation à la vapeur d'eau et, enfin, une réduction globale des besoins en énergie pour la préparation de l'ammoniac.

La Fig. 2 représente un type de four de réformation secondaire utilisable dans le procédé selon l'invention.

Le courant traité provenant du four de réformation primaire est 40 introduit dans un échangeur thermique 7 à serpentin, par un orifice d'entrée 14 situé à la partie inférieure d'un four de réformation secondaire 8.

Dans l'échangeur thermique 7, le courant traité provenant du four de réformation primaire est chauffé par le courant traité qui vient de sortir de la couche de catalyseur 12 du four de réformation secondaire

8. L'échange thermique est effectué à travers la paroi tubulaire en métal ou autre matière de l'échangeur thermique 7. La tension mécanique à laquelle les parois tubulaires sont soumises est tout-à-fait négligeable.

Cette tension mécanique est produite, en majeure partie, par la 5 différence de pression entre la pression du courant traité provenant du four de réformation primaire et celle du courant traité quittant la couche de catalyseur du four de réformation secondaire, la différence de pression dépendant surtout de la couche de catalyseur 12 et n'étant pas habituellement supérieure à 0,5 kg/cm<sup>2</sup>.

10 En conséquence, il suffit que les parois tubulaires de l'échangeur de chaleur 7 puissent résister à cette tension mécanique négligeable. Cela simplifie la construction de l'échangeur thermique 7, et la simplification ainsi réalisée peut être considérée comme un avantage supplémentaire de l'invention.

15 L'échangeur thermique 7 peut être en métal ou en une autre matière, par exemple en céramique, comme indiqué ci-dessus. Ordinairement, un acier ordinaire allié à du nickel et à du chrome convient bien.

20 Bien que l'échangeur thermique 7 puisse être de n'importe quel type connu, un type à serpentin tel que représenté à la Fig. 2 est préférable.

L'échangeur thermique 7 est de préférence divisé en deux (ou plus de deux) tubes de petit diamètre, afin d'obtenir une plus grande surface d'échange thermique en sein d'un espace donné.

25 En outre, des ailettes (non représentées) sont avantageusement formées sur la face externe de l'échangeur, afin d'augmenter la surface globale d'échange thermique.

Pour améliorer l'échange thermique, il est souhaitable de réduire 30 le diamètre interne de la portion inférieure du four de réformation secondaire qui contient l'échangeur thermique 7, ou de faire qu'il soit le même que celui de la portion supérieure dans laquelle la couche de catalyseur 12 est contenue, et de prévoir une chicane en même temps que l'échangeur thermique dans la portion inférieure du four de réformation secondaire, car ce dispositif est avantageux pour éléver la vitesse 35 du débit gazeux du côté à température élevée, c'est-à-dire la vitesse du courant traité qui sort du lit de catalyseur 12.

Le courant traité, après avoir traversé l'échangeur thermique 7 et y avoir été chauffé est envoyé, par un conduit montant 15, vers la portion supérieure du four de réformation secondaire et est évacué, par un orifice 16, dans la partie supérieure du four. De plus, de l'air comprimé pré-chauffé est introduit dans le four de réformation secondaire par le conduit 11. L'air se mélange avec le courant traité provenant de l'orifice 16 et l'ensemble du courant descend à travers la couche de catalyseur 12, ce qui permet d'effectuer la réaction de réformation secondaire.

Le courant traité chaud sortant de la couche de catalyseur 12 donne de sa propre chaleur, par l'échangeur thermique 7, au courant traité chargé vers le four de réaction secondaire, et est ensuite évacué par un orifice de sortie 17, vers le stade suivant de synthèse 5 de l'ammoniac (non représenté).

Bien qu'aux Fig. 1 et 2 on ait représenté l'échangeur thermique 7 installé au sein du four de réformation secondaire, on peut également faire communiquer le four de réformation secondaire avec un récipient sous pression indépendant et prévoir dans ce dernier un échangeur thermique 7. Dans ce dernier cas, l'échangeur thermique peut idéalement être conçu en tant que tel, sans qu'il soit nécessaire, pratiquement de considérer son rapport avec l'agencement du four de réformation secondaire.

L'exemple suivant est donné à titre d'illustration de l'invention.

15 Tandis que des pressions de réformation de 30 à 40 atmosphères étaient, jusqu'à présent, considérées comme maximales, l'utilisation de pressions aussi élevées que 50 à 60 atmosphères est maintenant devenue possible, grâce au procédé selon l'invention. On pourra même 20 utiliser des pressions de réformation plus élevées en utilisant des réacteurs tubulaires de diamètre plus petit que ceux des réacteurs tubulaires utilisés jusqu'à présent.

25 L'exemple indique les résultats obtenus en appliquant le procédé selon l'invention à une installation de synthèse de l'ammoniac ayant une capacité de production de 660 tonnes par jour.

Comme hydrocarbure servant de matière première de départ, on utilise un gaz naturel composé principalement de méthane.

30 L'hydrocarbure servant de matière première est mélangé avec de la vapeur d'eau en un rapport molaire d'environ 1/3,5 et on fait passer le mélange dans des réacteurs tubulaires en matière résistant à la chaleur, ayant un diamètre interne de 100 mm, remplis chacun d'un catalyseur, et placés dans un four.

Le courant traité sort des réacteurs tubulaires à une pression de 50 atmosphères.

35 Le courant est maintenu à cette pression à une température de 750°C, pour tenir compte du fluage des tubes.

Le courant est chauffé jusqu'à 900°C, par le courant provenant d'un four de réformation secondaire, à l'aide d'un échangeur thermique, et est introduit dans la partie supérieure du four de réformation secondaire, en même temps que de l'air comprimé qui a été pré-chauffé jusqu'à 700°C.

Une fois que l'oxygène contenu dans l'air comprimé a été consommé par combustion, on fait passer le courant traité à travers la couche de catalyseur, dans le four de réformation secondaire.

Le courant sortant de la couche de catalyseur du four de réformation secondaire est à une température de 1013°C et sa concentration en

méthane est d'environ 0,2 %.

5 Comme la limite supérieure de la pression de réformation utilisée est classiquement comprise entre 30 et 40 atmosphères, il s'ensuit que la pression de réformation, selon l'invention, est augmentée d'environ 10 à 20 atmosphères, comme le démontre cet exemple.

10 La consommation d'énergie économisée en raison de l'élévation de la pression de réformation, pour la préparation de l'ammoniac, est d'environ 2000 KWh/h lorsque le gaz naturel utilisé comme matière première est chargé à une pression inférieure à 55 atmosphères, ou d'environ 1500 KWh/h lorsque le gaz naturel est chargé à une pression égale ou inférieure à 35 atmosphères.

15 L'économie réalisée dans la consommation d'énergie représente, respectivement, environ 6 % et environ 4,5 % des besoins totaux en énergie du procédé de préparation classique de l'ammoniac.

20 15 On aident d'autres avantages. Dans les dispositifs relatifs au procédé classique, une chaudière utilisant la chaleur perdue est montée immédiatement derrière le four de réformation secondaire, afin de récupérer la chaleur du courant traité, sous forme de vapeur d'eau. Toutefois, lorsque le courant traité est à une température et une pression élevées, une corrosion par l'hydrogène a tendance à se produire, ce qui est une source de problèmes graves et constants, sur la conception et l'entretien de l'installation.

25 20 L'autre partie, l'échangeur thermique prévu selon le procédé de l'invention abaisse la température du courant traité à un degré tel que, bien qu'une chaudière utilisant la chaleur perdue, ou dispositif similaire, soit installée derrière le four de réformation secondaire, la conception et l'entretien sont très simplifiés, et cela contribue de façon sensible à la stabilité des opérations et à une productivité améliorée de l'installation considérée dans son ensemble.

30 25 On appréciera que les avantages fournis par la présente invention ne se traduisent pas seulement par la pression de réformation plus élevée, mais également en ce que, lorsque le procédé de l'invention est mis en œuvre sous une pression de réformation classique, l'épaisseur des parois des réacteurs tubulaires peut être réduite, et, en 35 outre, qu'il devient possible d'utiliser des fours de réformation plus petits ou de plus petites chaudières utilisant la chaleur perdue.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de mise en œuvre représentés et décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples.

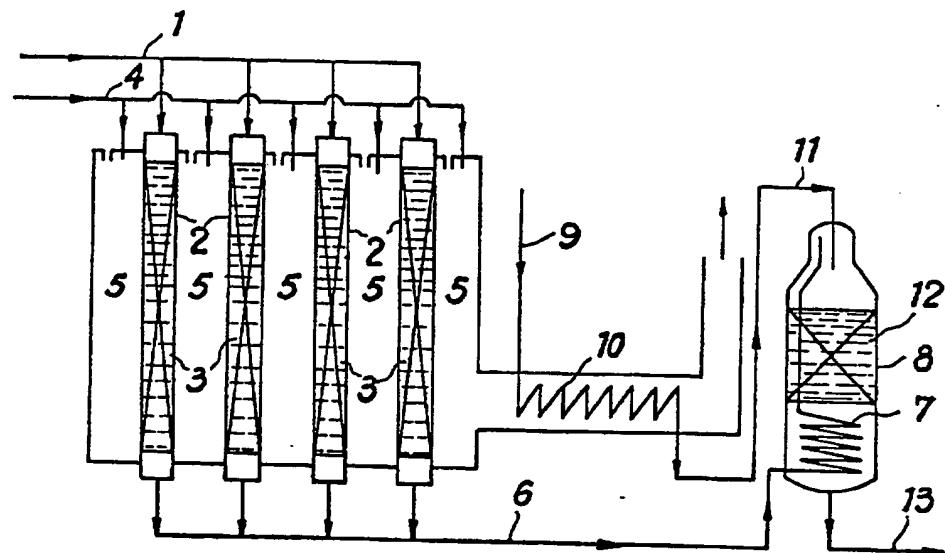
L'invention a pour objet un procédé de réformation d'hydrocarbures par la vapeur d'eau selon lequel on effectue une réaction de réformation primaire par réaction catalytique d'un mélange d'hydrocarbure(s) et de vapeur d'eau, à l'aide d'un chauffage extérieur, on

effectue une réaction de réformation secondaire en ajoutant de l'air au courant traité provenant de la zone de réaction primaire et en faisant réagir catalytiquement le courant à l'aide de la chaleur produite dans la zone de réaction par la combustion avec l'oxygène de l'air, l'édit procédé étant remarquable notamment en ce qu'en préchauffe le courant provenant de la zone de réformation primaire dans un échangeur thermique, à l'aide du courant traité provenant de la zone de réformation secondaire et on l'introduit dans la zone de réformation secondaire.

1571927

Pl. I-2

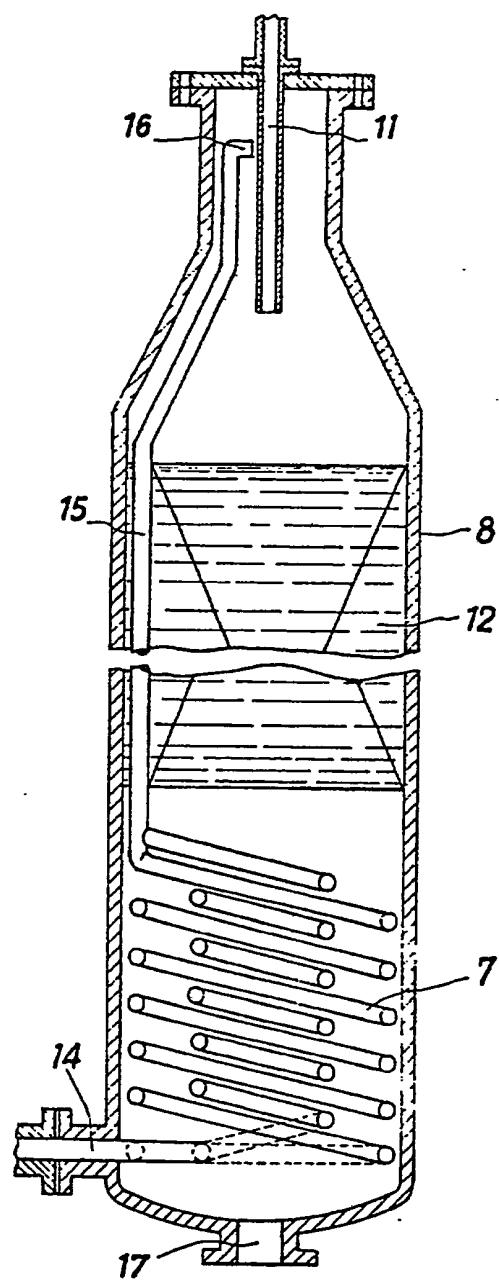
Fig. 1



1571927

PL.II-2

Fig. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**



**OTHER:** small tear

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**